

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 : A61K 7/00, 7/50	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 95/31957 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 30. November 1995 (30.11.95)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/01765 (22) Internationales Anmeldedatum: 10. Mai 1995 (10.05.95) (30) Prioritätsdaten: P 44 17 476.4 19. Mai 1994 (19.05.94) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; D-40191 Düsseldorf (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): FÖRSTER, Thomas [DE/DE]; Adalbert-Stifter-Strasse 15, D-40699 Erkrath (DE). CLAAS, Marcus [DE/DE]; Schützenstrasse 70b, D- 40724 Hilden (DE). SEIPEL, Werner [DE/DE]; Hofstrasse 29, D-40723 Hilden (DE). GUCKENBIEHL, Bernhard [DE/DE]; Hohensandweg 25, D-40591 Düsseldorf (DE). WADLE, Armin [DE/DE]; Am Jägersteig 8, D-40724 Hilden (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
(54) Title: MICRO-EMULSIONS (54) Bezeichnung: MIKROEMULSIONEN (57) Abstract <p>Micro-emulsions of a liquid oil phase (A) consisting to the extent of over 70 wt.% of preferably only hydrocarbons or dialkyl ethers with at least 10 C atoms, can be produced, preferably using an emulsifier combination (B) of (B1) an alkyl glycoside of the formula $R^1O(G)_x$ in which R^1 is a linear alkyl group with 8 to 14 C atoms, G is a glycoside radical and x is its mean degree of oligomerisation and a number from 1 to 3, and (B2) a fatty acid polyol partial ester with an HLB value of under 11, of a fatty acid with 10-18 C atoms and a polyol with 2-8 hydroxyl groups. The preferred oligoglucosides are of the given formula in which R^1 is a C_8-C_{12} alkyl group and $(G)_x$ is an oligoglucoside radical with a mean degree of oligomerisation x of 1 to 2. Suitable fatty acid polyol partial esters are technical glycerine or sorbitan monoesters of lauric acid, myristic acid and technical C_8-C_{14}-cocoa butter fatty acid sections.</p> (57) Zusammenfassung <p>Mikroemulsionen einer flüssigen Ölphase (A), die zu mehr als 70 Gew.-%, bevorzugt ausschließlich aus Kohlenwasserstoffen oder Dialkylethern mit jeweils wenigstens 10 C-Atomen bestehen, lassen sich bevorzugt unter Verwendung einer Emulgatorkombination (B) aus (B1) einem Alkylglykosid der Formel $R^1O(G)_x$, in der R^1 eine lineare Alkylgruppe mit 8 bis 14 C-Atomen, G ein Glykosid-Rest und x dessen mittlerer Oligomerisationsgrad eine Zahl von 1 bis 3 ist, und (B2) einem Fettsäure-Polyol-Partialester mit einem HLB-Wert unter 11 aus einer Fettsäure mit 10 - 18 C-Atomen und einem Polyol mit 2 - 8 Hydroxylgruppen herstellen. Bevorzugt eignen sich Oligoglucoside der genannten Formel, in der R^1 eine C_8-C_{12}-Alkylgruppe und $(G)_x$ ein Oligoglucosidrest mit einem mittleren Oligomerisationsgrad x von 1 bis 2 ist. Als Fettsäure-Polyol-Partialester sind die technischen Glycerin- oder Sorbitan-Monoester der Laurinsäure, Myristinsäure und von technischen C_8-C_{14}-Kokosfettsäure-Schnitten geeignet.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

"Mikroemulsionen"

Die Erfindung betrifft Mikroemulsionen und ein Verfahren zu ihrer Herstellung, bei welchem als Emulgator eine Kombination aus einem Alkylglykosid und einem Fettsäure-Polyolester zum Einsatz kommt.

Mikroemulsionen sind optisch isotrope, thermodynamisch stabile Systeme, die eine wasserunlösliche Ölkomponente, Emulgatoren und Wasser enthalten. Das klare bzw. transparente Aussehen der Mikroemulsionen ist eine Folge der geringen Teilchengröße der dispergierten Emulsionströpfchen, die im wesentlichen unter 300 nm liegt, wobei im Bereich zwischen 100 und 300 nm feinteilige, in der Durchsicht braunrot und im Auflicht bläulich schimmernde und im Bereich unter 100 nm optisch klare Mikroemulsionen auftreten. Die Tröpfchengröße von Makroemulsionen liegt im wesentlichen über 300 nm.

Mikroemulsionen sind in der Literatur häufig beschrieben, ihre gezielte Herstellung ist aber mit großen Schwierigkeiten verbunden, da die Existenzbereiche der Mikroemulsion in dem aus Ölkomponente, Was-

...

- 2 -

ser und Emulgatoren gebildeten Dreiphasen-Diagramm meist sehr klein sind und die Lage dieser Existenzbereiche in hohem Maße von strukturellen Merkmalen aller Komponenten und aller weiteren Inhaltsstoffe solcher Systeme stark beeinflusst wird.

Mikroemulsionen haben wegen ihrer gegenüber Makroemulsionen höheren Stabilität, feineren Verteilung der inneren Phase, der meist höheren Effektivität und der besseren transdermalen Penetration der darin eingearbeiteten Wirkstoffe eine erhebliche Bedeutung bei der Formulierung kosmetischer und pharmazeutischer Zubereitungen. Es besteht daher ein Bedürfnis an zuverlässigen Verfahren zur Erzeugung von Mikroemulsionen.

In DE-A-40 33 928 sind Öl-in-Wasser-Emulsionen wasserunlöslicher Ölkomponenten beschrieben, die als Emulgator ein Alkylglucosid enthalten. Mikroemulsionen von Kohlenwasserstoffen sind dort nicht offenbart.

Aus Langmuir 9 (1993), No. 11, Seiten 2921 - 2925 ist der Existenzbereich für eine Mikroemulsion des Cyclohexans unter Verwendung von Alkylglucosid als Emulgatorkomponente und bei sehr niedrigen Emulgatorkonzentrationen bekannt.

Es wurde nun gefunden, daß höhermolekulare Kohlenwasserstoffe und Dialkylether mit wenigstens 10 C-Atomen in Mikroemulsionen mit einem breiten Existenzbereich überführt werden können, wenn man als Emulgator eine Kombination aus einem kurzkettigen Alkylglykosid und einem Fettsäure-Polyol-Partialester mit einem HLB-Wert unter 11 einsetzt.

Gegenstand der Erfindung ist demnach eine Mikroemulsion einer wasserunlöslichen Ölphase (A) in Wasser (C), wobei die Ölphase (A) bei 20°C flüssig ist und zu mehr als 70 Gew.-%, bevorzugt ausschließ-

...

lich, aus Kohlenwasserstoffen oder Dialkylethern mit jeweils wenigstens 10 C-Atomen oder deren Mischungen besteht und als Emulgator (B) eine Kombination aus

(B1) einem Alkylglykosid der Formel $R^1O(G)_x$, in der R^1 eine lineare Alkylgruppe mit 8 bis 14 C-Atomen, G ein Glykosid-Rest und x dessen mittlerer Oligomerisationsgrad eine Zahl von 1 bis 3 ist, und

(B2) einem Fettsäure-Polyol-Partialester mit einem HLB-Wert unter 11 aus einer Fettsäure mit 10 bis 18 C-Atomen und einem Polyol mit 2 - 8 Hydroxylgruppen

enthalten ist.

Als Ölkomponenten eignen sich bevorzugt flüssige Kohlenwasserstoffe oder Dialkylether mit 10 - 32 C-Atomen. Es können aber auch höhermolekulare oder feste Paraffine im Gemisch mit diesen eingesetzt werden, solange das Gemisch bei 20°C flüssig bleibt. Geeignete Kohlenwasserstoffe sind z.B. n-Decan, n-Dodecan, n-Tetradecan, n-Hexadecan, Isohexadecan, 1,3-Di-(2-ethylhexyl)-cyclohexan, Triisobuten, Pentapropylen und andere flüssige Oligoolefine sowie deren Hydrierungsprodukte, Paraffinöle und Squalan.

Geeignete Dialkylether sind z.B. Lauryl-butylether, Myristyl-methylether, Cetyl-hexylether, Di-n-octylether, Di-n-decylether, Decyloctylether, Di-n-laurylether. Bevorzugt geeignet sind die aliphatischen Dialkylether mit jeweils 6 - 10 C-Atomen pro Alkylgruppe.

Als Ölkomponenten können darüber hinaus auch andere, insbesondere in der Kosmetik gebräuchliche Öle, z.B. Ester, Triglyceride oder Fettalkohole mitverwendet werden. Ihr Anteil sollte jedoch nicht mehr als 25 Gew.-% der wasserunlöslichen Ölphase ausmachen.

...

Alkylglykoside (B1), ihre Herstellung und Verwendung als oberflächenaktive Stoffe sind beispielsweise aus DE 19 43 689 oder aus DE 38 27 543 bekannt. Ihre Herstellung erfolgt durch Umsetzung von Glucose oder von Oligosacchariden mit primären Alkoholen mit 8 bis 14 C-Atomen oder durch Umacetalisierung von Stärke mit z.B. niederen Alkoholen und erneute Umacetalisierung mit dem C₈-C₁₄-Fettalkohol.

Bezüglich des Glykosidrestes gilt, daß sowohl Monoglykoside, bei denen ein cyclischer Zuckerrest glykosidisch an den Fettalkohol gebunden ist, als auch oligomere Glykoside mit einem Oligomerisationsgrad bis etwa 3 geeignet sind. Geeignete Alkylglykoside für die Herstellung der erfindungsgemäßen Mikroemulsion sind solche der allgemeinen Formel $R^1O - (G)_x$, worin R^1 einen aliphatischen Rest eines primären Fettalkohols mit 8 bis 14 C-Atomen und $(G)_x$ ein Oligoglucosid-Rest mit einem mittleren Oligomerisationsgrad x von 1 bis 3 ist. Speziell bevorzugt sind Oligoglucoside der vorgenannten allgemeinen Formel, worin R^1 eine lineare Alkylgruppe mit 8 bis 12 C-Atomen und $(G)_x$ einen Oligoglucosidrest mit einem mittleren Oligomerisationsgrad x von 1 bis 2 bedeutet. Es können auch technische Gemische mit geringen Anteilen an C₁₆-Alkylglykosiden eingesetzt werden. Der mittlere Oligomerisationsgrad ergibt sich aus den molaren Anteilen der einzelnen Oligomeren durch Division der Summe der Struktureinheiten durch die Summe der Moleküle (vgl. Principles of Polymer Chemistry, Paul J. Flory, Cornell University Press, Ithaca, New York 1953, Seite 35 - 36).

Als lipophile Coemulgatoren geeignete Fettsäure-Polyol-Partialester (B2) sind bevorzugt die Monoester oder die bei der Veresterung der Polyole mit 1 - 2 Mol Fettsäure oder durch Umesterung der Polyole mit 1 - 2 Mol Fettsäuremethylester erhaltenen technischen Gemische aus Monoestern, Diestern und freiem Polyol geeignet. Als Polyole eignen sich z.B. Propylenglykol, Glycerin, Erythrit, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Sorbit, Diglycerin, Aldosen wie z.B. Glucose

...

oder Mannose, Ketosen wie z.B. Fructose oder Disaccharide wie Saccharose, Maltose oder Lactose oder Alkylglycoside, z.B. Methylglucosid, Butylglucosid oder Laurylglucosid, mit einem mittleren Oligomerisationsgrad von 1 - 2. Geeignete Fettsäure-Polyol-Partialester sind z.B. die technischen Glycerin- oder Sorbitan-Monoester von Laurinsäure, Myristinsäure oder von technischen Kokosfettsäure-C₈-C₁₄-Schnitten. Bevorzugt werden Sorbitan-monolaurat und Laurinsäuremonoglycerid verwendet. Andere geeignete Fettsäure-Polyol-Partialester sind z.B. Triglycerin-diisostearat, Methylglucosid-sesquistearat, Laurylglucosid-monolaurat.

Der HLB-Wert solcher Fettsäure-Polyol-Partialester kann dabei errechnet werden nach der Formel

$$\text{HLB} = \frac{100 - L}{5}$$

wobei L der Anteil an Alkyl- oder Acylgruppen in Gew.-% der Molekülmasse ist.

Die Emulgatorkombination (B) wird bevorzugt in einer Menge von 0,2 - 0,5 Gewichtsteilen pro Gewichtsteil der Ölphase (A) eingesetzt. Für Mikroemulsionen, die ohne Änderung der Teilchengröße stark verdünnbar sein sollen, können höhere Mengen von bis zu 1,5 Gewichtsteilen pro Gewichtsteil der Ölkomponente erforderlich sein.

Das Mengenverhältnis von Emulgator (Alkylglykosid) zu Coemulgator (Fettsäure-Polyol-Partialester) kann (B1) : (B2) = 1 : (0,3 - 3) betragen.

Der Wassergehalt der erfindungsgemäßen Mikroemulsionen beträgt bevorzugt 0,5 bis 2 Gewichtsteile H₂O auf ein Gewichtsteil der Ölpha-

...

se. Die erfindungsgemäßen Mikroemulsionen lassen sich jedoch mit Wasser ohne Änderung der Teilchengröße verdünnen.

Der Existenzbereich der erfindungsgemäßen Mikroemulsionen läßt sich auch dadurch erweitern, daß in der Wasserphase Elektrolytsalze gelöst werden, wodurch Mikroemulsionen mit besonders hohem Wassergehalt zugänglich sind. Geeignete Elektrolytsalze sind insbesondere die Ammonium-, Alkali- und Erdalkalihalogenide und die Ammonium-, Alkali- und Magnesium-Sulfate und Hydrogensulfate, bevorzugt in einer Menge von 0,02 bis 2 Gew.-% der Wasserphase. Geeignete Elektrolyte sind z.B. Natriumchlorid, Natriumsulfat, Magnesiumchlorid, Ammoniumchlorid und Ammoniumsulfat.

Ebenso lassen sich auch ionische Tenside in die erfindungsgemäßen Mikroemulsionen einarbeiten, ohne daß die Transparenz und die Teilchengröße beeinträchtigt werden. Bevorzugt eignen sich hierfür wasserlösliche, ionische Tenside in einer Menge bis zu etwa 0,2 Gewichtsteilen, bezogen auf 1 Gewichtsteil der Ölphase. Geeignete anionische Tenside sind z.B. C₁₀-C₁₆-Fettalkoholsulfat-salze, Fettalkoholpolyglykoethersulfat-salze, Acylisethionat-salze, Acyltaurid-salze, Sulfobernsteinsäuremonoester-salze, Seifen, Fettsäure-Oligopeptid-Kondensate (Amidseifen) und Fettsäuremonoglycerid-sulfate und andere hautverträgliche anionische Tenside, bevorzugt in Form ihrer wasserlöslichen Ammonium-, Alkanolammonium-, Alkali- oder Magnesiumsalze. Darüber hinaus eignen sich auch amphotere, zwitterionische und kationische Tenside.

Die erfindungsgemäßen Mikroemulsionen eignen sich als Träger für eine Vielzahl kosmetischer oder pharmazeutischer Wirkstoffe, aber aufgrund der klar solubilisierten Ölkomponente auch als Hautpflege-lotion oder Abschminklotion.

...

- 7 -

Durch Einarbeitung der schaumstarken, anionischen Tenside werden die erfindungsgemäßen Mikroemulsionen in anwendungstechnisch interessante kosmetische Reinigungsmittel, z.B. vom Typ der Schaumbad- und Duschbadzubereitungen, der flüssigen Seifen und Körperreinigungslotionen überführt, die aufgrund der stabil und klar solubilisierten Ölkomponenten eine besonders gute Haut- und Schleimhautverträglichkeit aufweisen.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Mikroemulsionen erfolgt durch Vermischen der Komponenten und einfaches Rühren, z.B. unter Einsatz von üblichen Emulgier- und Homogenisier-Vorrichtungen. Bevorzugt werden hierzu die wasserlöslichen Komponenten, z.B. das Alkylglykosid (B1) als konzentrierte Lösung in einem Teil des Wassers und die öllöslichen Komponenten, z.B. das Fettsäure-Polyol-Partialglycerid (B2) in der Ölphase gelöst und die Phasen auf übliche Weise vermischt. Ionische Tenside und die Restwassermenge werden anschließend unter Rühren zugefügt. Die Anwendung von Wärme ist hierbei nicht erforderlich, allenfalls muß zur beschleunigten Auflösung fester Komponenten Wärme zugeführt werden.

Neben den genannten Bestandteilen können die erfindungsgemäßen Mikroemulsionen übliche Hilfs- und Zusatzstoffe, z.B. Farbstoffe, Konservierungsstoffe, Duftstoffe und Puffersubstanzen zur pH-Wert-Einstellung enthalten, ohne daß die Mikroemulsionsform gestört wird.

In den folgenden Beispielen wurde die Transparenz (optische Transmission) mit einem Mettler-Photometer, Modell 662 bestimmt.

Die mittlere Teilchengröße wurde nach dem Prinzip der quasielastischen Lichtstreuung unter Verwendung eines Zetasizer 3 (der Fa. Malvern) bestimmt.

...

Beispiele

Nichtionische Mikroemulsionen

Tabelle I

	1	2	3	4	5
n-Decan	45				
n-Dodecan	-	45	45	45	-
n-Tetradecan	-	-	-	-	-
n-Hexadecan	-	-	-	-	45
Plantaren 1200 (1)	6	5	6	5	5
Sorbitan-monolaurat	4	5	-	-	5
Glycerin-monolaurat	-	-	4	5	-
Wasser (+ Zitronensäure bis pH = 6	45	45	45	45	45
Transparenz (% bei 650 nm)	66	36	56	70	23

=====

Tabelle II

	6	7	8	9	10	11	12
1,3-Di-(2-ethylhexyl)-cyclohexan	45	35	32,3	45,9	16,72	19,0	23,7
Plantaren 1200 (1)	5	10	5,7	3,2	8,36	2,85	2,96
Sorbitanmonolaurat	5	10	10,9	5,6	12,0	-	-
Glycerinmonolaurat	-	-	-	-	-	5,75	7,10
Fettalkoholethersulfat (3)	-	-	1,9	0,8	2,79	3,50	4,44
Wasser (+ Zitronensäure bis pH = 6	45	45	-	-	-	68,9	61,8
Wasser + 1 Gew.-% NaCl	-	-	48,8	44,0	60,13	-	-

Transparenz (% bei 650 nm)	42	42	81	14	59	12	12
=====							

. . .

Tabelle III

	7	13	14	15	16
1,3-Di-(2-ethylhexyl)-cyclohexan	35	11,6	7	3,5	3,5
Plantaren 1200 (1)	10	3,3	2	1,0	1,0
Sorbitanmonolaurat	10	3,3	2	1,0	1,0
C ₁₂ -14-Fettalkohol + 2,5 EO					
(narrow range ethoxylate)	-	-	-	-	1,8
Fettalkoholethersulfat (3)	-	-	-	-	9,0
Wasser (+ Zitronensäure bis pH = 6	45	81,7	89	94,5	83,7

- 10 -

Transparenz (% bei 650 nm)	42	2	4	2	63
mittlere Teilchengröße (nm)	271	255	226	158	79

=====

...

Tabelle VI

	17	18	19	20	21	22	23
n-Hexadecan		45					
1,3-Di-(2-ethylhexyl)-cyclohexan			35				
Di-n-Octylether	32			30	35	35	35
n-Decyloleat				5			
Parfümöl	3						
Plantaren 1200	10	5	10	3	4	3	4
Sorbitanmonolaurat	10		10				
Glycerinmonolaurat				10	10	10	10
Laurylglucosid-monolaurat		5					
zwitterionisches Tensid (4)				7	6	7	
kationisches Tensid (5)							6
Wasser	45	45	45	45	45	45	45

Transparenz (% bei 650 nm) 85 45 40 35,6 40 84,3 83,6

=====

...

Tabelle V

	24	25	26	27	28	29	30
1,3-Di-(2-ethylhexyl)-cyclohexan	24		24				
Di-n-Octylether		24		24	18	18	18
n-Decyloleat						6	
Glycerintricaprylat-/-caprinat							6
2-Octyl-dodecanol					6		
Plantaren 2000 (2)	4	4	5	5	5	5	5
Plantaren 1200 (1)	3	3	3	3	3	3	3
Glycerinmonolaurat			7	7	7	7	7
Triglycerin-diisostearat	8,5	8,7					
Fettalkoholethersulfat (3)	4,8	4,8	4,8	4,8	4,8	4,8	4,8
Wasser (Citronensäure bis pH = 5,5)	55,7	55,7	56,2	56,2	56,2	56,2	56,2

Transparenz (% bei 650 nm)

63 64 84 88 91 88 64

=====

...

Herstellung der Mikroemulsionen

Ölkomponenten und nichtionische Emulgatoren (Alkylglykosid, Fettsäure-Polyolester) wurden bei 40°C gemischt. Wasser, Zitronensäure (bis pH = 6) und ggf. Kochsalz sowie ggf. ionisches Tensid wurden ebenfalls gemischt. Die Phasen wurden auf 40°C erwärmt, dann wurde die Ölphase unter Rühren in die wäßrige Phase einemulgiert. Es bildeten sich homogene, optisch isotrope Mikroemulsionen. Geringe Anteile an größeren Emulsionsteilchen (100 - 300 nm) können eine starke Abnahme der Transparenz (gemessen als Transmission bei 650 nm) bedingen.

Die Emulsionen Nr. 13 - 15 wurden durch Verdünnung der Emulsion Nr. 7 mit Wasser, die Emulsion Nr. 16 durch Verdünnung der Emulsion Nr. 7 mit einem Shampoo erhalten.

Es wurden folgende Rohstoffe eingesetzt:

- (1) Plantaren 1200 : Alkyl(C₁₂₋₁₆)-oligo(1,4)-glucosid
- (2) Plantaren 2000 : Alkyl(C₈₋₁₆)-oligo(1,4)-glucosid
- (3) Fettalkoholethersulfat: Alkyl(C₁₂₋₁₄)-poly(2)-glykolether-sulfat, Natrium-salz
- (4) zwitterionisches Tensid: N-C₈₋₁₈-Kokosamidopropyl-dimethyl-ammonium-acetobetain
- (5) kationisches Tensid: Cetyl-trimethylammonium-chlorid

Die Zahlenangaben in den Tabellen beziehen sich auf Gew.-% wasserfreie Aktivsubstanz.

...

Patentansprüche

1. Mikroemulsion einer wasserunlöslichen Ölphase (A) in Wasser (C), dadurch gekennzeichnet, daß die Ölphase (A) bei 20°C flüssig ist und zu mehr als 70 Gew.-%, bevorzugt ausschließlich, aus Kohlenwasserstoffen oder Dialkylethern mit jeweils wenigstens 10 C-Atomen oder deren Mischungen besteht und als Emulgator (B) eine Kombination aus

(B1) einem Alkylglykosid der Formel $R^1O(G)_x$, in der R^1 eine lineare Alkylgruppe mit 8 bis 14 C-Atomen, G ein Glykosid-Rest und x dessen mittlerer Oligomerisationsgrad eine Zahl von 1 bis 3 ist, und

(B2) einem Fettsäure-Polyol-Partialester mit einem HLB-Wert unter 11 aus einer Fettsäure mit 10 bis 18 C-Atomen und einem Polyol mit 2 - 8 Hydroxylgruppen

enthalten ist.

2. Mikroemulsion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Wasserphase ein gelöstes Elektrolytsalz aus der Gruppe der Ammonium-, Alkali- und Erdalkalihalogenide und der Ammonium-, Alkali- und Magnesiumsulfate und Hydrogensulfate in einer Menge von 0,02 - 2 Gew.-% der Wasserphase enthält.
3. Mikroemulsion nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich ein wasserlösliches ionisches Tensid in einer Menge bis zu 0,2 Gewichtsteilen, bezogen auf 1 Gewichtsteil der Ölphase, enthalten ist.

...

4. Verfahren zur Herstellung einer Mikroemulsion gemäß einem der Ansprüche 1 - 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die wasserlöslichen Komponenten, z.B. das Alkylglykosid (B1) in Wasser, die öllöslichen Komponenten, z.B. das Fettsäure-Polyol-Partialglycerid (B2), in der Ölphase löst und die Phasen intensiv vermischt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. Application No

PCT/EP 95/01765

A. CLASSIFICATION F SUBJECT MATTER
 IPC 6 A61K7/00 A61K7/50

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO,A,92 07543 (HENKEL KOMMANDIT GESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 14 May 1992 cited in the application see the whole document ---	1,3,4
X	WO,A,92 01508 (HENKEL KOMMANDIT GESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 6 February 1992 see the whole document ---	1,3,4
P,X	WO,A,94 16677 (HENKEL KOMMANDIT GESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 4 August 1994 see the whole document ---	1,3,4
A	EP,A,0 507 047 (HÜLS AG) 7 October 1992 see the whole document ---	1,3,4
	--- -/--	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 October 1995

Date of mailing of the international search report

19. 10. 95

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Couckuyt, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. Appl. No.
PCT/EP 95/01765

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>DE,A,40 10 393 (HENKEL KOMMANDIT GESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 2 October 1991 see the whole document -----</p>	1,3,4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP 95/01765

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO-A-9207543	14-05-92	DE-A- 4033928 CA-A- 2094935 DE-D- 59104004 EP-A- 0554292 ES-T- 2066481 JP-T- 6501942	30-04-92 26-04-92 02-02-95 11-08-93 01-03-95 03-03-94
WO-A-9201508	06-02-92	DE-A- 4022540	23-01-92
WO-A-9416677	04-08-94	DE-A- 4301820 DE-A- 4305726 DE-U- 9317968 WO-A- 9416668	28-07-94 01-09-94 17-02-94 04-08-94
EP-A-507047	07-10-92	DE-A- 4110506 JP-A- 6063375	01-10-92 08-03-94
DE-A-4010393	02-10-91	DE-D- 59104082 WO-A- 9115184 EP-A- 0521981 ES-T- 2066433	09-02-95 17-10-91 13-01-93 01-03-95

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter. Aktenzeichen

PCT/EP 95/01765

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 A61K7/00 A61K7/50

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO,A,92 07543 (HENKEL KOMMANDIT GESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 14.Mai 1992 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1,3,4
X	WO,A,92 01508 (HENKEL KOMMANDIT GESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 6.Februar 1992 siehe das ganze Dokument ---	1,3,4
P,X	WO,A,94 16677 (HENKEL KOMMANDIT GESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 4.August 1994 siehe das ganze Dokument ---	1,3,4
A	EP,A,0 507 047 (HULS AG) 7.Oktober 1992 siehe das ganze Dokument ---	1,3,4
-/--		

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

10.Oktober 1995

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

19.10.95

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Couckuyt, P

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 95/01765

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE,A,40 10 393 (HENKEL KOMMANDIT GESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 2.Oktober 1991 siehe das ganze Dokument -----	1,3,4

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 95/01765

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO-A-9207543	14-05-92	DE-A- 4033928 CA-A- 2094935 DE-D- 59104004 EP-A- 0554292 ES-T- 2066481 JP-T- 6501942	30-04-92 26-04-92 02-02-95 11-08-93 01-03-95 03-03-94
WO-A-9201508	06-02-92	DE-A- 4022540	23-01-92
WO-A-9416677	04-08-94	DE-A- 4301820 DE-A- 4305726 DE-U- 9317968 WO-A- 9416668	28-07-94 01-09-94 17-02-94 04-08-94
EP-A-507047	07-10-92	DE-A- 4110506 JP-A- 6063375	01-10-92 08-03-94
DE-A-4010393	02-10-91	DE-D- 59104082 WO-A- 9115184 EP-A- 0521981 ES-T- 2066433	09-02-95 17-10-91 13-01-93 01-03-95